

X, P

Method of manufacturing a hydrogen-absorbing alloy for use in an alkali storage cell

Patent Number: ☐ US5943545
Publication date: 1999-08-24
Inventor(s): ISE TADASHI (JP)
Applicant(s): SANYO ELECTRIC CO (JP)
Requested Patent: ☒ JP10162820
Application Number: ~~US19970979698~~ 19971126
Priority Number(s): JP19960319602 19961129
IPC Classification: B22F1/00
EC Classification: C22C1/04D1, B22F1/00B2, H01M4/38B
Equivalents:

Abstract

The object of the present invention is to provide an acid treatment for enhancing the high-rate discharge characteristic, cycle characteristic, and other characteristics of a hydrogen-absorbing alloy electrode to a large extent. The object can be achieved by subjecting a hydrogen-absorbing alloy as a negative electrode active material to an acid treatment comprising the steps of acid-treating the surface of the hydrogen-absorbing alloy by using a metallic ion-containing treatment solution which contains metallic ions and whose initial pH is in the range of 0.5 to 3.0; and heat-treating the hydrogen-absorbing alloy in an atmosphere with the presence of hydrogen.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the hydrogen storing metal alloy for alkaline batteries characterized by having the 1st step which contains a metal ion and carries out acid treatment of the front face of a hydrogen storing metal alloy using the metal ion content acid-treatment liquid whose initial pH value is 0.5-3.0, and the 2nd step which heat-treats the above-mentioned hydrogen storing metal alloy in the atmosphere in which hydrogen exists.

[Claim 2] The manufacture method of the hydrogen storing metal alloy for alkaline batteries characterized by having the 1st step which contains a metal ion and carries out acid treatment of the front face of a hydrogen storing metal alloy using the metal ion content acid-treatment liquid whose initial pH value is 0.5-3.0, the 2nd step which carries out the alkali treatment of the front face of the above-mentioned hydrogen storing metal alloy using an alkali-metal solution, and the 3rd step which heat-treats the above-mentioned hydrogen storing metal alloy in the atmosphere in which hydrogen exists.

[Claim 3] The manufacture method of the hydrogen storing metal alloy for alkaline batteries according to claim 2 that the alkali concentration in the 2nd step of the above is 15 - 40wt%.

[Claim 4] The manufacture method of the hydrogen storing metal alloy for alkaline batteries according to claim 1, 2, or 3 chosen from the group which the aforementioned metal ion becomes from nickel ion and cobalt ion one or more sorts.

[Claim 5] The aforementioned metal ion content acid-treatment liquid is the manufacture method of the hydrogen storing metal alloy for alkaline batteries according to claim 1, 2, 3, or 4 which has pH buffer action which holds Solution pH in pH four to 6 range.

[Claim 6] The manufacture method of the hydrogen storing metal alloy for alkaline batteries according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 that the aforementioned heat treatment temperature is 300-900 degrees C.

[Claim 7] The manufacture method of the hydrogen storing metal alloy for alkaline batteries according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 that the aforementioned hydrogen storing metal alloy is produced by the atomizing method.

[Translation done.]

Art Unit: 1745

Translation of 10-162820

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to improvement of the acid-treatment method of a hydrogen storing metal alloy, and a subsequent art in detail about the manufacture method of the hydrogen storing metal alloy for alkaline batteries.

[0002]

[Description of the Prior Art] A cell performance is influenced by the superiority or inferiority of the activity of a hydrogen storing metal alloy by the nickel and the hydrogen battery which uses a hydrogen storing metal alloy as a negative-electrode active material. For this reason, by this kind of battery, the hydrogen storing metal alloy powder which ground and turned minutely is used. It is because it is easy to attain high-energy density-ization since the reaction area which participates in electrochemical reaction that it is detailed hydrogen storing metal alloy powder becomes large and the pack density to an electrode substrate increases.

[0003] However, a hydrogen storing metal alloy is the very activity matter, oxidizes at the time of pulverization and storage, and forms an oxide film in a front face. This oxide skin degrades electrochemical reactivity while reducing the electric conductivity of an alloy. Then, the method for recovering the electrochemical activity of an alloy conventionally is proposed variously.

[0004] There are acid-treatment methods (JP, 4-179055, A, JP, 7-73878, A, JP, 7-153460, A, etc.) which carry out surface treatment of the front face of a hydrogen storing metal alloy to one in it in acid solution. Processing operation has the feature of it being easy and excelling in the removal effects, such as an oxide film, and can make this acid-treatment method recover the electrochemical activity of a hydrogen storing metal alloy comparatively simple by application of this method. However, a high-rate-discharge property, a cell internal pressure property, and a cycle property cannot fully be raised by this method. Therefore, the further improvement is expected.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention aims at establishing the processing conditions which can raise further a high-rate-discharge property, a cycle property, etc. of a hydrogen storing metal alloy electrode in the acid-treatment method which carries out surface treatment of the hydrogen storing metal alloy by the acidic solution, and a subsequent art.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention persons found out that the electrochemical

Art Unit: 1745

activity of a hydrogen storing metal alloy increased notably by making acid-treatment liquid contain a metal ion, and heat-treating the hydrogen storing metal alloy concerned after that in the atmosphere in which hydrogen exists as a result of studying wholeheartedly the acid-treatment method for a hydrogen storing metal alloy. Moreover, when the hydrogen storing metal alloy was flooded with the alkali-metal solution before heat treatment, it found out that the electrochemical activity of a hydrogen storing metal alloy increased further. Then, this invention of the following composition was completed.

[0007] Invention of a claim 1 is characterized by having the 1st step which contains a metal ion and carries out acid treatment of the front face of a hydrogen storing metal alloy using the metal ion content acid-treatment liquid whose initial pH value is 0.5-3.0, and the 2nd step which heat-treats the above-mentioned hydrogen storing metal alloy in the atmosphere in which hydrogen exists.

[0008] Invention of a claim 2 is characterized by having the 1st step which contains a metal ion and carries out acid treatment of the front face of a hydrogen storing metal alloy using the metal ion content acid-treatment liquid whose initial pH value is 0.5-3.0, the 2nd step which carries out the alkali treatment of the front face of the above-mentioned hydrogen storing metal alloy using an alkali-metal solution, and the 3rd step which heat-treats the above-mentioned hydrogen storing metal alloy in the atmosphere in which hydrogen exists. [0009] Invention of a claim 3 is characterized by the alkali concentration in the 2nd step being 15 - 40wt% in the manufacture method of the hydrogen storing metal alloy for alkaline batteries according to claim 2.

[0010] Invention of a claim 4 is characterized by choosing one or more sorts of metal ions from the group which consists of nickel ion and cobalt ion in the manufacture method of the hydrogen storing metal alloy for alkaline batteries according to claim 1, 2, or 3.

[0011] It is characterized by invention of a claim 5 having pH buffer action to which metal ion content acid-treatment liquid holds Solution pH in pH four to 6 range in the manufacture method of the hydrogen storing metal alloy for alkaline batteries according to claim 1, 2, 3, or 4.

[0012] Invention of a claim 6 is characterized by heat treatment temperature being 300-900 degrees C in the manufacture method of the hydrogen storing metal alloy for alkaline batteries according to claim 1, 2, 3, 4, or 5.

[0013] Invention of a claim 7 is characterized by producing a hydrogen storing metal alloy by the atomizing method in the manufacture method of the hydrogen storing metal alloy for alkaline batteries according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6.

[0014]

[Embodiments of the Invention] After this invention produces the powder of a hydrogen storing metal alloy by the grinding method which grinds this after producing a hydrogen storing metal alloy ingot, or the gas atomizing method which spouts molten metal with gas pressure from a nozzle, it contains a metal ion, and carries out acid treatment of the front face of a hydrogen storing metal alloy using the metal ion content acid-treatment liquid whose initial pH value is 0.5-3.0, and is characterized by heat-treating the above-mentioned hydrogen storing metal alloy further in the atmosphere in which hydrogen exists.

[0015] Here, if an alkaline battery is produced using the hydrogen storing metal alloy which carried out in this way and was produced, it will be thought that it is based on the reason shown below that a high-rate-discharge property and a cycle property improve.

[0016] If it floods with strong acid and a hydrogen storing metal alloy is washed (surface

Art Unit: 1745

treatment), the electrochemical reactivity of an alloy will increase. This reason is considered as follows. Although processing liquid pH reacts with the hydrogen ion of processing liquid, an alloy content (these oxides, such as rare earth elements, nickel, and cobalt, or hydroxide) is eluted in processing liquid in 0.5 to 4 region and processing liquid pH goes up gradually in connection with this when it floods with the processing liquid of strong acid nature, a hydrogen storing metal alloy. Since the solubility or elution speed of an alloy content are not uniform, irregularity is formed in an alloy front face of this elution, and the specific surface area of an alloy increases according to it. Moreover, since the isolation layer of nickel or cobalt appears on an alloy front face according to elution of a metallic oxide etc., the low-temperature electric discharge property and cycle property of a hydrogen storing metal alloy improve.

[0017] However, a rise of processing liquid pH does not stop at 4, but it goes up exceeding 4, and since there is a pH dependency, if processing liquid pH goes up even to the five neighborhoods, the rare earth elements which began to melt into processing liquid in pH 0.5 to 4 region will serve as a hydroxide, will deposit again, and will deposit the solubility of an alloy content on an alloy front face. In this case, the precise layer which consists of hydroxides, such as rare earth elements, is formed in an alloy front face. In order that this precise layer may check the oxygen consumption reaction of a hydrogen storing metal alloy, a cell internal pressure property etc. will fall.

[0018] However, if a hydrogen storing metal alloy is heat-treated in the atmosphere to which hydrogen exists after acid treatment like this invention, since a hydroxide will return to a metal state, the front face of an alloy is coated with metals, such as nickel and cobalt. Consequently, conductivity improves and a cell internal pressure property and a high-rate-discharge property improve. Moreover, if it heat-treats like the above, since the segregation of an alloy will be reduced, and the parts of nickel, cobalt, etc. will alloy and the layer of high corrosion resistance will be formed in the front face of an alloy, a cycle property also improves.

[0019] In addition, as an acid component of the acid processing liquid concerning this invention, it cannot limit to a hydrochloric acid and a nitric acid, a sulfuric acid, fluoric acid, etc. can be used.

[0020] Moreover, one or more sorts chosen from the group which can illustrate ion other than cobalt, such as nickel, copper, calcium, and silicon, among these consists of nickel ion and cobalt ion preferably as the aforementioned metal ion are good. In addition, it is thought that the thing with especially desirable nickel and cobalt will be for these metals being excellent in conductivity, and being shown in an alloy front face, and carrying out the catalyst of the oxygen consumption reaction.

[0021] Furthermore, if aluminum ion etc. is made to contain and acid treatment is carried out into acid-treatment liquid, a high-rate-discharge property, a cycle property, etc. can be raised further. It acts so that this may stop pH of acid-treatment liquid for a long time in the range of 4-6, since aluminum ion has ** pH buffer capacity in pH four to 6 region. Therefore, it is because the corrosion resistance of an alloy improves and the electrochemical property of an alloy improves, as a result of the metal ion in processing liquid depositing more mostly and adhering to an alloy front face. Moreover, as ion which has such pH buffer capacity, beryllium ion, zirconium ion, etc. are illustrated other than aluminum ion.

[0022] In addition, although heat treatment temperature is not limited, it is desirable that it is the range of 300-900 degrees C. This is because hydrogen and the rare earth in a hydrogen storing

Art Unit: 1745

metal alloy will react and the hydride of a rare earth will be generated, when it exceeds 900 degrees C, while the effect of heat treatment cannot fully be demonstrated, if it is less than 300 degrees C.

[0023] Moreover, if a hydrogen storing metal alloy is flooded with an alkali-metal solution before heat treatment, a cell internal pressure property etc. can be raised further. Since the cobalt hydroxide generated by flooding with an alkali-metal solution at the time of acid treatment will be in an oxo acid ionic state, this is based on the reason cobalt etc. covers an alloy front face uniformly, when heat-treating under hydrogen existence. Under the present circumstances, as alkali concentration of an alkali-metal solution, it is desirable that it is 15wt% - 40wt%. While, as for this, the alkali sinking-in effect is not fully demonstrated by less than [15wt%], creation of the alkali-metal solution exceeding 40wt% is based on the reason for being difficult.

[0024] Furthermore, specific surface area of this invention is small, and it is the the best for the alloy by the gas atomizing method which does not need pulverization.

[0025] Moreover, this invention alloy activation method can be applied to various kinds of hydrogen storing metal alloys for alkaline batteries, for example, can be applied to hydrogen storing metal alloys, such as a rare earth system and a titanium system.

[0026]

[Example] The example of this invention is explained below.

(Example 1) It is a commercial misch metal (mixture of rare earth elements, such as Mm;La, and Ce, Nd, Pr) first. Nickel (nickel), cobalt (Co), aluminum (aluminum), and manganese (Mn) are made into raw material, and each is 1:3.4 at an element ratio. : 0.8 : 0.2 : It mixes so that 0.6 may become comparatively, and a RF fusion furnace is used, and it is empirical-formula $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.6}$. The hydrogen storing metal alloy ingot was produced.

[0027] Subsequently, ball mill pulverization was carried out using 1l. of water to the 1kg of the aforementioned alloy ingots, and the hydrogen storing metal alloy of 50 micrometers of mean particle diameters was produced. This hydrogen storing metal alloy is made into alloy **.

[0028] Next, acid treatment of the above-mentioned alloy ** was performed. Specifically, the first stage pH adjusted the hydrochloric-acid liquid of 0.5, dissolved cobalt hydroxide in this hydrochloric-acid liquid 1% of the weight, and prepared the solution of hydrochloric acid (metal ion content acid-treatment liquid) containing cobalt ion. Subsequently, acid treatment was performed to the aforementioned alloy A using this processing liquid. Acid treatment added the processing liquid of same weight to Alloy A, and performed it by the method of stirring until processing liquid pH is set to 7 with a stirring mixer. The alloy after acid treatment was washed by the purified water.

[0029] Then, the hydrogen storing metal alloy for alkaline batteries of this invention was produced by heat-treating the alloy after acid treatment at 800 degrees C in hydrogen gas atmosphere (1atm) for 10 hours. Thus, the produced hydrogen storing metal alloy is called below this invention alloy A1.

[0030] (Examples 2-4) The early stages pH of hydrochloric-acid liquid were set to 1, 2, and 3, respectively, and also the hydrogen storing metal alloy was produced like the above-mentioned example 1. Thus, the produced hydrogen storing metal alloy is called below this invention alloys A2-A4, respectively.

[0031] (Examples 5-8) As matter dissolved in hydrochloric-acid liquid, nickel hydroxide (1 % of the weight), nickel hydroxide, cobalt hydroxide (1 % of the weight each), copper hydroxide (1 %

Art Unit: 1745

of the weight) and cobalt hydroxide, and the aluminum hydroxide (1 % of the weight each) were used, and also the hydrogen storing metal alloy was produced like the above-mentioned example 2. Thus, the produced hydrogen storing metal alloy is called this invention alloy A5-A8 below, respectively.

[0032] (Examples 9-12) Heat treatment temperature was made into 300 degrees C, 500 degrees C, 900 degrees C, and 1000 degrees C, respectively, and also the hydrogen storing metal alloy was produced like the above-mentioned example 2. Thus, the produced hydrogen storing metal alloy is called below this invention alloys A9-A12, respectively.

[0033] (Examples 13-16) Before the heat treatment process, the hydrogen storing metal alloy was processed with the alkali-metal solution (it is KOH and concentration is 5wt(s)% and 15wt% and 30wt% and 40wt%, respectively), and also the hydrogen storing metal alloy was produced like the above-mentioned example 2. Thus, the produced hydrogen storing metal alloy is called below this invention alloys A13-A16, respectively.

[0034] (Example 17) The hydrogen storing metal alloy was produced by the gas atomizing method (the alloy which carried out in this way and was produced is made into alloy **), and also the hydrogen storing metal alloy was produced like the above-mentioned example 15. Thus, the produced hydrogen storing metal alloy is called below this invention alloy A17. In addition, the mean particle diameter of the hydrogen storing metal alloy produced by this gas atomizing method is 50 micrometers.

[0035] (Example 1 of comparison) The early stages pH of hydrochloric-acid liquid were set to 4, and also the hydrogen storing metal alloy was produced like the above-mentioned example 1. Thus, the produced hydrogen storing metal alloy is called the comparison alloy X1 below.

[0036] (Example 2 of comparison) After heat-treating the aforementioned alloy ** at 800 degrees C for 10 hours, acid treatment was performed using the solution of hydrochloric acid which dissolved cobalt hydroxide 1% of the weight. That is, only the point which heat-treated before acid treatment differs from the example 2. Thus, the produced hydrogen storing metal alloy is called the comparison alloy X2 below.

[0037] (Example 3 of comparison) Acid treatment was performed using the additive-free solution of hydrochloric acid, and also the hydrogen storing metal alloy was produced like the above-mentioned example 2 of comparison. Thus, the produced hydrogen storing metal alloy is called the comparison alloy X3 below.

[0038] (Example 4 of comparison) Acid treatment was not performed and also the hydrogen storing metal alloy was produced like the above-mentioned example 2 of comparison. Thus, the produced hydrogen storing metal alloy is called the comparison alloy X4 below.

[0039] (Experiment) Each above-mentioned processed alloy was made into the negative-electrode active material, the examination cell, and nickel and a hydrogen battery were produced by the following methods, and the electrochemical property (a high-rate-discharge property, a cell internal pressure property, and cycle property) of various processed alloys was measured. And based on the measurement result, the difference in an art and the relation of an electrochemical property were clarified.

[0040] <Measuring method of a high-rate-discharge property> The examination cell for measuring a high-rate-discharge property was produced as follows. Carbonyl nickel 1.2g is added as an electric conduction agent, 0.2g of polytetrafluoroethylene powder is added to 1g as a binder in the various end of an alloy powder, it kneads, and an alloy paste is prepared. This alloy

Art Unit: 1745

paste was wrapped in a nickel mesh, carried out press working of sheet metal, and the hydrogen storing metal alloy electrode (negative electrode) was produced. From this hydrogen storing metal alloy electrode and this electrode, the well-known large sintering formula nickel electrode (positive electrode) of capacity is fully arranged in a container, and as the electrolytic solution, after excessive-amount ON ****, a container is sealed and let a potassium hydroxide be an examination cell.

[0041] It discharged until the discharge final voltage amounted to 1.0V in the current value of a 200 mA/g-alloy, after charging for 8 hours and stopping for 1 hour using this examination cell by the current value (50 mA/g-alloy) of 50mA per 1g of hydrogen storing metal alloys, and the service capacity at this time (CH) was measured. Then, it discharged until the discharge final voltage amounted to 1.0V in the current value of a 50 mA/g-alloy after stopping electric discharge for 1 hour and recovering the voltage of an examination cell and also, and the service capacity at this time (CL) was measured. Using CH and CL, according to several 1, the electrochemical activity (%) of each processed alloy was computed, and this value was made into high-rate-discharge weighted solidity.

[0042]

[Equation 1]

High-rate-discharge weighted-solidity (activity %) = $CH/(CH+CL) \times 100$ -- one number. [0043]
 <Measuring method of cell internal pressure and a cycle property> Cell internal pressure and the cycle property were measured using nickel and the hydrogen battery. The production method of nickel and a hydrogen battery is as follows. the end of an alloy powder -- as a binder -- polytetrafluoroethylene powder -- an alloy weight -- receiving -- 5wt(s)% -- in addition, it kneads and an alloy paste is prepared After plastering with this paste both sides of the charge collector which consists of a punching metal, it presses and a hydrogen storing metal alloy electrode is produced. Subsequently, from this electrode (negative electrode) and this electrode, the small well-known sintering formula nickel electrode (positive electrode) of capacity is inserted in winding, a swirl type electrode object, and nothing and a sheathing can through separator, 30wt% potassium-hydroxide solution is further poured in this sheathing can, and a sheathing can is sealed. Thus, the cylindrical shape nickel and the hydrogen battery of geometric capacity 1000mAh were produced.

[0044] It discharged until the discharge final voltage was set to 1.0V by 200mA, after charging for 16 hours and stopping by 100mA first to the above-mentioned nickel and hydrogen battery for 1 hour, and activation was performed for the cycle of stopping for further 1 hour, by the 3 cycle ***** method at the room temperature.

[0045] Next, to the battery after the above-mentioned activation, measurement of cell internal pressure was performed by measuring cell internal pressure, after charging by 1000mA for 1.5 hours. On the other hand, it discharged until the discharge final voltage was set to 1.0V by 1500mA, after charging for 48 minutes and stopping measurement of a cycle property by 1500mA to the battery after the above-mentioned activation for 1 hour, and the cycle of stopping for further 1 hour was repeated, and the number of times of a cycle until service capacity amounts to 500 or less mAh was measured. The cycle property of each alloy was evaluated by making this number of times of a cycle into cycle weighted solidity (battery-life value).

[0046] The result in various alloys is shown in Table 1 with alloy processing conditions.

[0047]

Art Unit: 1745

[Table 1]

[0048] The following thing becomes clear from Table 1. It is admitted that this invention alloys A1-A17 which carried out acid treatment with metal ion content acid-treatment liquid, and heat-treated after acid treatment are [the comparison alloys X1-X4 / each] excellent in a high-rate-discharge property and a cycle property.

[0049] furthermore, clear from comparison with this invention alloy A2 and comparison alloy X2-4, when it inquires in detail -- as Comparison with the comparison alloy X4 which did not perform acid treatment in processing liquid at all, and the comparison alloy X3 which carried out acid treatment with the acid processing liquid which does not contain a metal ion, And when acid treatment of the alloy was carried out with acid processing liquid, an electrochemical property improves and a metal is dissolved in this acid processing liquid from comparison with the comparison alloy X3 and the comparison alloy X2 which made this acid processing liquid contain a metal ion, it turns out that an electrochemical property improves further. Moreover, if it heat-treats from comparison with the comparison alloy X2 and this invention alloy A2 after carrying out acid treatment with acid processing liquid, it turns out that an electrochemical

Art Unit: 1745

property improves by leaps and bounds.

[0050] Moreover, compared with this invention alloys A1-A4 of 0.5-3, as for the comparison alloy X1 of 4, the cell property became [the early stages pH of acid processing liquid / the early stages pH of acid processing liquid] bad notably so that clearly from comparison with this invention alloys A1-A4 and the comparison alloy X1. This shows that it is necessary to make the early stages pH of processing liquid or less into three.

[0051] Furthermore, the first stage pH was the same and the cell property with the better processing liquid containing nickel ion or cobalt ion was acquired from this invention alloy A2 with which only the kinds of metal ion differ, and comparison of the results of this invention alloy A5-A8 rather than the processing liquid containing a copper ion. Furthermore, the much more good result was obtained in this invention alloy A8 containing cobalt ion and aluminum ion. It is good to use nickel ion and cobalt ion preferably as a metal ion included in processing liquid from this. Moreover, it turns out that it is good to use together with other metal ions the ion which has pH buffer capacity, such as aluminum ion, more preferably, and to use it.

[0052] In addition, the kind of the first stage pH and metal ion was the same, and when heat treatment temperature was 300-900 degrees C, the very good cell property was acquired from this invention alloy A2 with which only heat treatment temperature differs, and comparison of this invention alloy A9-A12. Therefore, as for heat treatment temperature, it is desirable to carry out at 300-900 degrees C.

[0053] Moreover, when flooding with the alkali-metal solution before heat treatment, it was equivalent or the cell property beyond it was acquired from comparison with this invention alloy A13-16 flooded with the alkali-metal solution before heat treatment, and this invention alloy A2 which has not been flooded with an alkali-metal solution. Moreover, the cell property at 15wt(s)% - 40wt% with the still better concentration of alkali metal was acquired. Therefore, it is desirable to flood with an alkali-metal solution before heat treatment, and, as for the concentration of the alkali metal in that case, it is still more desirable that it is 15wt(s)% - 40wt%.

[0054] Furthermore, comparison with this invention alloy A17 which produced the hydrogen storing metal alloy by the gas atomizing method, and this invention alloy A15 which produced the hydrogen storing metal alloy by the grinding method shows that it is more more effective to produce a hydrogen storing metal alloy by the gas atomizing method.

[0055]

[Effect of the Invention] As mentioned above, if a hydrogen storing metal alloy is heat-treated in the atmosphere in which hydrogen exists after carrying out acid treatment of the hydrogen storing metal alloy using the acid-treatment liquid containing a metal ion so that clearly, since a hydroxide returns to a metal state, the segregation of an alloy will moreover be reduced and the layer of high corrosion resistance will be formed in the front face of an alloy, a high-rate-discharge property, a cell internal pressure property, and a cycle property can be raised notably. Moreover, if a hydrogen storing metal alloy is flooded with an alkali-metal solution before the above-mentioned heat treatment, since metals, such as cobalt, will cover an alloy front face uniformly, the above-mentioned cell property can be raised further.

Application/Control Number: 09/701,512

Art Unit: 1745

[Translation done.]



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10162820 A**(43) Date of publication of application: **19.06.98**

(51) Int. Cl.

H01M 4/38**C22C 1/00**(21) Application number: **08319602**(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**(22) Date of filing: **29.11.96**(72) Inventor: **ISE TADASHI****(54) MANUFACTURE OF HYDROGEN STORAGE
ALLOY FOR ALKALINE STORAGE BATTERY****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance high efficiency discharging characteristics and a cycle characteristic of an alkaline storage battery by using hydrogen storage alloy on which a heat treatment is performed in a hydrogen existent atmosphere after a surface is treated by acid by using a metallic ion containing acid treating liquid having a specific initial pH value, as an electrode.

SOLUTION: When a surface of hydrogen storage alloy is treated by acid by using a metallic ion containing acid treating liquid which contains a metallic ion and on which a pH value is 0.5 to 3, an alloy component is eluted in the treating liquid by reacting with a hydrogen ion of the treating liquid, and pH is gradually increased, and a recess-projection is formed on an alloy surface, and the specific surface area increases. An isolation layer of nickel and cobalt appears on the alloy surface by elution of a metallic oxide or the like, and a low temperature discharging characteristic and a cycle characteristic are improved. Next, when heat treatment is performed in a

hydrogen existent atmosphere, a hydroxide is reduced to a metallic condition, and the alloy surface is coated with metal such as nickel and cobalt, and electric conductivity is improved, and a battery internal pressure characteristic and a high efficiency discharging characteristic are improved, and a highly corrosion resistant layer is formed on the surface.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-162820

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月19日

(51) IntCl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 4/38

H 0 1 M 4/38

A

C 2 2 C 1/00

C 2 2 C 1/00

N

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-319602

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 11月29日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 伊勢 忠司

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大前 要

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水素吸蔵合金を酸性溶液で表面処理する酸処理法及びその後の処理方法において、水素吸蔵合金電極の高率放電特性やサイクル特性等を一層高めることのできる処理条件を確立することを目的とする。

【解決手段】 金属イオンを含有し、かつ初期 p H 値が 0. 5 ～ 3. 0 である金属イオン含有酸処理液を用いて、水素吸蔵合金の表面を酸処理する第 1 ステップと、上記水素吸蔵合金を水素が存在する雰囲気中で熱処理する第 2 ステップと、を有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属イオンを含有し、かつ初期 pH 値が 0.5～3.0 である金属イオン含有酸処理液を用いて、水素吸蔵合金の表面を酸処理する第 1 ステップと、上記水素吸蔵合金を水素が存在する雰囲気中で熱処理する第 2 ステップと、を有することを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 2】 金属イオンを含有し、かつ初期 pH 値が 0.5～3.0 である金属イオン含有酸処理液を用いて、水素吸蔵合金の表面を酸処理する第 1 ステップと、上記水素吸蔵合金の表面をアルカリ金属溶液を用いてアルカリ処理する第 2 ステップと、上記水素吸蔵合金を水素が存在する雰囲気中で熱処理する第 3 ステップと、を有することを特徴とするアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 3】 前記第 2 ステップにおけるアルカリ濃度が 15～40 wt % である請求項 2 記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 4】 前記金属イオンが、ニッケルイオン、コバルトイオンよりなる群から 1 種以上選択される請求項 1、2 または 3 記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 5】 前記金属イオン含有酸処理液は、溶液 pH を pH 4～6 の範囲に保持する pH 緩衝作用を有する請求項 1、2、3 または 4 記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 6】 前記熱処理温度が、300～900℃である請求項 1、2、3、4 または 5 記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 7】 前記水素吸蔵合金がアトマイズ法により作製される請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法に関し、詳しくは水素吸蔵合金の酸処理方法及びその後の処理方法の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】水素吸蔵合金を負極活物質として使用するニッケル・水素蓄電池では、水素吸蔵合金の活性度の優劣により電池性能が左右される。このため、この種の蓄電池では、粉碎し微細化した水素吸蔵合金粉末が用いられている。微細な水素吸蔵合金粉末であると、電気化学反応に関与する反応面積が大きくなり、また電極基板への充填密度が高まるので、高エネルギー密度化を図り易いからである。

【0003】しかし、水素吸蔵合金は極めて活性な物質であり、粉碎時や貯蔵時に酸化され表面に酸化皮膜を形

成する。この酸化被膜は、合金の電気導電性を低下させるとともに、電気化学的反応性を劣化させる。そこで、従来より合金の電気化学的活性を回復させるための方法が種々提案されている。

【0004】その中の一つに水素吸蔵合金の表面を酸性水溶液で表面処理する酸処理法（特開平 4-17905 号公報、特開平 7-73878 号公報、特開平 7-153460 号公報等）がある。この酸処理法は、処理操作が簡単でかつ酸化皮膜等の除去効果に優れるという特徴を有し、この方法の適用により比較的簡便に水素吸蔵合金の電気化学的活性を回復させることができる。しかし、この方法によっても、高率放電特性、電池内圧特性及びサイクル特性を十分に高めることができない。よって、更なる改良が期待されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水素吸蔵合金を酸性溶液で表面処理する酸処理法及びその後の処理方法において、水素吸蔵合金電極の高率放電特性やサイクル特性等を一層高めることのできる処理条件を確立することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、水素吸蔵合金に対する酸処理法を鋭意研究した結果、酸処理液に金属イオンを含有させ、且つその後に当該水素吸蔵合金を水素が存在する雰囲気中で熱処理することにより、水素吸蔵合金の電気化学的活性が顕著に高まることを見出した。また、熱処理前に、水素吸蔵合金をアルカリ金属溶液に浸漬すると、更に水素吸蔵合金の電気化学的活性が高まることを見出した。そこで、以下の構成の本発明を完成させた。

【0007】請求項 1 の発明は、金属イオンを含有し、かつ初期 pH 値が 0.5～3.0 である金属イオン含有酸処理液を用いて、水素吸蔵合金の表面を酸処理する第 1 ステップと、上記水素吸蔵合金を水素が存在する雰囲気中で熱処理する第 2 ステップと、を有することを特徴とする。

【0008】請求項 2 の発明は、金属イオンを含有し、かつ初期 pH 値が 0.5～3.0 である金属イオン含有酸処理液を用いて、水素吸蔵合金の表面を酸処理する第 1 ステップと、上記水素吸蔵合金の表面をアルカリ金属溶液を用いてアルカリ処理する第 2 ステップと、上記水素吸蔵合金を水素が存在する雰囲気中で熱処理する第 3 ステップと、を有することを特徴とする

【0009】請求項 3 の発明は、請求項 2 記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法において、第 2 ステップにおけるアルカリ濃度が 15～40 wt % であることを特徴とする。

【0010】請求項 4 の発明は、請求項 1、2 または 3 記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法において、金属イオンが、ニッケルイオン、コバルトイオンよ

りなる群から1種以上選択されることを特徴とする。

【0011】請求項5の発明は、請求項1、2、3または4記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法において、金属イオン含有酸処理液は、溶液pHをpH4～6の範囲に保持するpH緩衝作用を有することを特徴とする。

【0012】請求項6の発明は、請求項1、2、3、4または5記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法において、熱処理温度が、300～900℃であることを特徴とする。

【0013】請求項7の発明は、請求項1、2、3、4、5または6記載のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金の製造方法において、水素吸蔵合金がアトマイズ法により作製されることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、水素吸蔵合金鋳塊を作製した後これを粉砕する粉砕法、またはノズルからガス圧により熔融金属を噴出するガスアトマイズ法等により水素吸蔵合金の粉末を作製した後、金属イオンを含有し、かつ初期pH値が0.5～3.0である金属イオン含有酸処理液を用いて、水素吸蔵合金の表面を酸処理し、更に上記水素吸蔵合金を水素が存在する雰囲気中で熱処理することを特徴とする。

【0015】ここで、このようにして作製した水素吸蔵合金を用いてアルカリ蓄電池を作製すると、高率放電特性やサイクル特性が向上するのは、以下に示す理由によるものと考えられる。

【0016】水素吸蔵合金を強酸に浸漬し洗浄（表面処理）すると、合金の電気化学的反応性が高まる。この理由は次のように考えられる。水素吸蔵合金を強酸性の処理液に浸漬した場合、処理液pHが0.5～4域においては、合金成分（希土類元素、ニッケル、コバルト等、またはこれらの酸化物、水酸化物）が処理液の水素イオンと反応し処理液中に溶出し、これに伴い処理液pHが徐々に上昇するが、合金成分の溶解度や溶出速度は様でないので、この溶出によって合金表面に凹凸が形成され、合金の比表面積が増加する。また、金属酸化物等の溶出により合金表面にニッケルやコバルトの単離層が出現するので、水素吸蔵合金の低温放電特性やサイクル特性が向上する。

【0017】しかし、処理液pHの上昇は4に止まるのではなく、4を超えて上昇し、合金成分の溶解度はpH依存性があるため、処理液pHが5付近にまで上昇すると、pH0.5～4域において処理液中に溶けだした希土類元素等が水酸化物となって再び析出し合金表面に堆積する。この場合、希土類元素等の水酸化物からなる緻密な層が合金表面に形成される。この緻密な層が水素吸蔵合金の酸素消費反応を阻害するため、電池内圧特性等が低下することになる。

【0018】しかし、本発明の如く、酸処理後に水素が

存在する雰囲気中で水素吸蔵合金を熱処理すれば、水酸化物が金属状態に還元するので、合金の表面がニッケル、コバルト等の金属でコーティングされる。この結果、導電性が向上して、電池内圧特性、高率放電特性が向上する。また、上記の如く熱処理を行えば、合金の偏析が低減され、且つニッケル、コバルト等の一部が合金化して、合金の表面に高耐蝕性の層が形成されるので、サイクル特性も向上する。

【0019】尚、本発明にかかる酸性処理液の酸成分としては、塩酸に限定するものではなく、例えば硝酸、硫酸、フッ酸等を使用することができる。

【0020】また、前記金属イオンとしては、コバルトの他に、ニッケル、銅、カルシウム、珪素等のイオンが例示でき、このうち好ましくはニッケルイオン、コバルトイオンよりなる群から選択される1種以上がよい。なお、ニッケル、コバルトが特に好ましいのは、これらの金属は導電性に優れ、また合金表面にあって酸素消費反応を触媒するためではないかと考えられる。

【0021】更に、酸処理液中にアルミニウムイオン等を含有させて酸処理すれば、更に高率放電特性やサイクル特性等を更に向上させることができる。これは、アルミニウムイオンはpH4～6域においてがpH緩衝能を有するため、酸処理液のpHを4～6の範囲に長く留めるよう作用する。よって、処理液中の金属イオンがより多く析出し合金表面に付着する結果、合金の耐蝕性が向上し、合金の電気化学的特性が向上するからである。また、このようなpH緩衝能を有するイオンとしては、アルミニウムイオンの他に、ベリリウムイオン、ジルコニウムイオン等が例示される。

【0022】加えて、熱処理温度は限定するものではないが、300～900℃の範囲であることが望ましい。これは、300℃未満であれば熱処理の効果を十分に発揮させることができない一方、900℃を超えると水素と水素吸蔵合金中の希土類とが反応して希土類の水素化物が生成されることになるからである。

【0023】また、熱処理前に、水素吸蔵合金をアルカリ金属溶液に浸漬すると、更に電池内圧特性等を更に向上させることができる。これは、アルカリ金属溶液に浸漬することにより、酸処理時に生成した水酸化コバルト等がオキソ酸イオン状態となるため、水素存在下で熱処理する場合にコバルト等が合金表面を均一に被覆するという理由によるものである。この際、アルカリ金属溶液のアルカリ濃度としては、15wt%～40wt%であることが望ましい。これは、15wt%未満ではアルカリ含浸効果が十分に発揮されない一方、40wt%を超えるアルカリ金属溶液の作成は困難であるという理由によるものである。

【0024】更に、本発明は、比表面積の小さく、粉砕を必要としないガスアトマイズ法による合金に最適である。

【0025】また、本発明合金活性化処理法は各種のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金に適用可能であり、例えば希土類系、チタン系等の水素吸蔵合金に適用可能である。

【0026】

【実施例】本発明の実施例を、以下に説明する。

(実施例1) 先ず、市販のミッシュメタル (Mm; La, Ce, Nd, Pr等の希土類元素の混合物)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、アルミニウム (Al)、マンガン (Mn) を原材料とし、それぞれが元素比で1:3.4:0.8:0.2:0.6の割合となるように混合し、高周波溶解炉を用いて組成式 $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ の水素吸蔵合金鋳塊を作製した。

【0027】次いで、前記合金鋳塊1kgに対し水1リットルを用いて、ボールミル粉碎し、平均粒径 $50\mu m$ の水素吸蔵合金を作製した。この水素吸蔵合金を合金①とする。

【0028】次に、上記合金①の酸処理を行った。具体的には、初期pHが0.5の塩酸液を調整し、この塩酸液に水酸化コバルトを1重量%溶解して、コバルトイオンを含む塩酸溶液 (金属イオン含有酸処理液) を調製した。次いで、この処理液を用いて前記合金Aに対し酸処理を行った。酸処理は、合金Aに対し等重量の処理液を加え、攪拌混合機で処理液pHが7になるまで攪拌する方法により行った。酸処理後の合金は精製水で洗浄した。

【0029】その後、酸処理後の合金を、水素ガス雰囲気 (1atm) 中で、 $800^{\circ}C$ で10時間熱処理することにより、本発明のアルカリ蓄電池用水素吸蔵合金を作製した。このようにして作製した水素吸蔵合金を、以下本発明合金A1と称する。

【0030】(実施例2~4) 塩酸液の初期pHを、それぞれ1、2、3とする他は、上記実施例1と同様にして水素吸蔵合金を作製した。このようにして作製した水素吸蔵合金を、以下それぞれ本発明合金A2~A4と称する。

【0031】(実施例5~8) 塩酸液に溶解させる物質として、水酸化ニッケル (1重量%)、水酸化ニッケルと水酸化コバルト (各1重量%)、水酸化銅 (1重量%)、水酸化コバルトと水酸化アルミニウム (各1重量%) を用いる他は、上記実施例2と同様にして水素吸蔵合金を作製した。このようにして作製した水素吸蔵合金を、以下それぞれ本発明合金A5~A8と称する。

【0032】(実施例9~12) 熱処理温度を、それぞれ $300^{\circ}C$ 、 $500^{\circ}C$ 、 $900^{\circ}C$ 、 $1000^{\circ}C$ とする他は、上記実施例2と同様にして水素吸蔵合金を作製した。このようにして作製した水素吸蔵合金を、以下それぞれ本発明合金A9~A12と称する。

【0033】(実施例13~16) 熱処理工程の前に、水素吸蔵合金をアルカリ金属溶液 (KOHであって、濃

度はそれぞれ5wt%、15wt%、30wt%、40wt%) で処理する他は、上記実施例2と同様にして水素吸蔵合金を作製した。このようにして作製した水素吸蔵合金を、以下それぞれ本発明合金A13~A16と称する。

【0034】(実施例17) 水素吸蔵合金の作製をガスアトマイズ法 (このようにして作製した合金を合金②とする) で行う他は、上記実施例15と同様にして水素吸蔵合金を作製した。このようにして作製した水素吸蔵合金を、以下本発明合金A17と称する。尚、このガスアトマイズ法で作製した水素吸蔵合金の平均粒径は $50\mu m$ である。

【0035】(比較例1) 塩酸液の初期pHを4とする他は、上記実施例1と同様にして水素吸蔵合金を作製した。このようにして作製した水素吸蔵合金を、以下比較合金X1と称する。

【0036】(比較例2) 前記合金①を $800^{\circ}C$ で10時間熱処理した後、水酸化コバルトを1重量%溶解した塩酸溶液を用いて酸処理を行った。即ち、熱処理を酸処理前に行った点のみが実施例2と異なっている。このようにして作製した水素吸蔵合金を、以下比較合金X2と称する。

【0037】(比較例3) 無添加の塩酸溶液を用いて酸処理を行う他は、上記比較例2と同様にして水素吸蔵合金を作製した。このようにして作製した水素吸蔵合金を、以下比較合金X3と称する。

【0038】(比較例4) 酸処理を行わない他は、上記比較例2と同様にして水素吸蔵合金を作製した。このようにして作製した水素吸蔵合金を、以下比較合金X4と称する。

【0039】(実験) 上記各処理済合金を負極活物質とし、以下の方法により試験セル及びニッケル・水素蓄電池を作製し、各種処理済合金の電気化学的特性 (高率放電特性、電池内圧特性およびサイクル特性) を測定した。そして、測定結果に基づいて、処理方法の違いと電気化学的特性の関係を明らかにした。

【0040】〈高率放電特性の測定方法〉高率放電特性を測定するための試験セルを、次のようにして作製した。各種合金粉末1gに、導電剤としてカルボニルニッケル1.2g、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末0.2gとを加えて混練し合金ペーストを調製する。この合金ペーストをニッケルメッシュで包み、プレス加工して水素吸蔵合金電極 (負極) を作製した。この水素吸蔵合金電極と、この電極より十分に容量の大きい公知の焼結式ニッケル電極 (正極) とを容器内に配置し、電解液として水酸化カリウムを過剰量入れた後、容器を密閉して試験セルとする。

【0041】この試験セルを用い、水素吸蔵合金1g当たり50mAの電流値 (50mA/g-合金) で8時間充電し、1時間休止した後、200mA/g-合金の電

流値で放電終止電圧が1.0Vに達するまで放電し、この時の放電容量(CH)を測定した。その後、放電を1時間休止して試験セルの電圧を回復させたのち、更に50mA/g-合金の電流値で放電終止電圧が1.0Vに達するまで放電し、この時の放電容量(CL)を測定し*

$$\text{高率放電特性値 (活性度\%)} = \text{CH} / (\text{CH} + \text{CL}) \times 100 \quad \cdots \text{数1}$$

【0043】〈電池内圧及びサイクル特性の測定方法〉
電池内圧及びサイクル特性は、ニッケル・水素蓄電池を用い測定した。ニッケル・水素蓄電池の作製方法は次の通りである。合金粉末に、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末を、合金重量に対し5wt%加え混練し合金ペーストを調製する。このペーストをパンチングメタルからなる集電体の両面に塗着した後、プレスして水素吸蔵合金電極を作製する。次いで、この電極(負極)と、この電極より容量の小さい公知の焼結式ニッケル電極(正極)とを、セパレータを介して巻回し、渦巻型電極体となし、外装缶に挿入し、さらにこの外装缶に30wt%水酸化カリウム水溶液を注液し、外装缶を密閉する。このようにして、理論容量1000mAhの円筒形ニッケル・水素蓄電池を作製した。

【0044】上記ニッケル・水素蓄電池に対し、先ず、100mAで16時間充電し、1時間休止した後、200mAで放電終止電圧が1.0Vになるまで放電し、更※

*た。CH及びCLを用い、数1に従って各処理済合金の電気化学的活性度(%)を算出し、この値を高率放電特性値とした。

【0042】

【数1】

※に1時間休止するというサイクルを室温で3サイクル繰り返す方法により、活性化処理を行った。

【0045】次に、電池内圧の測定は、上記活性化処理後の蓄電池に対し、1000mAで1.5時間充電した後に電池内圧を測定することにより行った。一方、サイクル特性の測定は、上記活性化処理後の蓄電池に対し、1500mAで48分充電し、1時間休止した後、1500mAで放電終止電圧が1.0Vになるまで放電し、更に1時間休止するというサイクルを繰り返し、放電容量が500mAh以下に達するまでのサイクル回数を測定した。このサイクル回数をサイクル特性値(電池寿命値)として、各合金のサイクル特性を評価した。

【0046】各種合金における結果を、合金処理条件とともに表1に示す。

【0047】

【表1】

	合金の 種類	塩酸の pH	塩酸中の 溶解付着	KOH の濃度 (wt%)	熱処理 温度 (℃)	電池内圧 (kg/cm ²)	高率放 電特性 (%)	サイクル 寿命 (回)
A1	①	0.5	コバルト	—	800	6.0	90	1700
A2	①	1	コバルト	—	800	6.0	90	1700
A3	①	2	コバルト	—	800	6.0	90	1700
A4	①	3	コバルト	—	800	6.0	90	1700
A5	①	1	ニッケル	—	800	6.0	90	1700
A6	①	1	ニッケル コバルト	—	800	6.0	90	1700
A7	①	1	銅	—	800	7.0	83	1500
A8	①	1	コバルト 75:25	—	800	4.0	90	1750
A9	①	1	コバルト	—	300	6.0	90	1700
A10	①	1	コバルト	—	500	6.0	90	1700
A11	①	1	コバルト	—	900	6.0	90	1700
A12	①	1	コバルト	—	1000	6.0	90	1500
A13	①	1	コバルト	5	800	6.0	90	1700
A14	①	1	コバルト	15	800	5.0	90	1700
A15	①	1	コバルト	30	800	5.0	90	1700
A16	①	1	コバルト	40	800	5.0	85	1700
A17	②	1	コバルト	30	800	4.0	90	1800
X1	①	4	コバルト	—	800	9.0	65	950
X2	①	1	コバルト	—	(800)	8.0	85	1400
X3	①	1	—	—	(800)	10.0	72	1100
X4	①	—	—	—	(800)	10.0	60	917

尚、X2～X4の熱処理は、酸処理の前に行っているもので、括弧 示している。

【0048】表1から次のことが明らかとなる。金属イオン含有酸処理液で酸処理し且つ酸処理後に熱処理を行った本発明合金A1～A17は、何れも比較合金X1～X4に比べ、高率放電特性及びサイクル特性ともに優れていることが認められる。

【0049】更に詳細に検討すると、本発明合金A2と比較合金X2～4との比較から明らかなように、処理液での酸処理を全く行わなかった比較合金X4と、金属イオンを含まない酸性処理液で酸処理した比較合金X3との比較、及び比較合金X3とこの酸性処理液に金属イオンを含有させた比較合金X2との比較から、合金を酸性処理液で酸処理すると電気化学的特性が向上し、この酸性処理液に金属を溶解させた場合、更に電気化学的特性が向上することが判る。また、比較合金X2と本発明合金A2との比較から、酸性処理液で酸処理した後に熱処理をすれば、飛躍的に電気化学的特性が向上することが判る。

【0050】また、本発明合金A1～A4と比較合金X1との比較から明らかな如く、酸性処理液の初期pHが4の比較合金X1は、酸性処理液の初期pHが0.5～3の本発明合金A1～A4に比べて電池特性が顕著に悪くなった。このことから、処理液の初期pHは3以下とする必要があることが判る。

【0051】更に、初期pHが同じで、金属イオンの種類のみが異なる本発明合金A2、本発明合金A5～A8の各々の結果の比較から、銅イオンを含有する処理液よりも、ニッケルイオン又はコバルトイオンを含有する処理液の方が、良好な電池特性が得られた。更に、コバルトイオンとアルミニウムイオンを含有する本発明合金A8において、一層良好な結果が得られた。このことから、処理液に含ませる金属イオンとしては、好ましくはニッケルイオン及びコバルトイオンを用いるのがよい。また、より好ましくはアルミニウムイオン等のpH緩衝

能を有するイオンを他の金属イオンと併用して用いるのがよいことが判る。

【0052】加えて、初期pHと金属イオンの種類とが同じで、熱処理温度だけが異なる本発明合金A2、本発明合金A9～A12の比較から、熱処理温度は300～900℃であれば、極めて良好な電池特性が得られた。したがって、熱処理温度は300～900℃で行うのが好ましい。

【0053】また、熱処理前にアルカリ金属溶液に浸漬した本発明合金A13～16とアルカリ金属溶液に浸漬していない本発明合金A2との比較から、熱処理前にアルカリ金属溶液に浸漬すれば、同等かそれ以上の電池特性が得られた。また、アルカリ金属の濃度は15wt%～40wt%で更に良好な電池特性が得られた。したがって、熱処理前にアルカリ金属溶液に浸漬するのが好ましく、更にその際のアルカリ金属の濃度は15wt%～40wt%であるのが好ましい。

【0054】更に、ガスアトマイズ法で水素吸蔵合金を作製した本発明合金A17と粉砕法にて水素吸蔵合金を作製した本発明合金A15との比較から、ガスアトマイズ法で水素吸蔵合金を作製する方がより効果的であることが判る。

【0055】

【発明の効果】以上から明らかなように、金属イオンを含有する酸処理液を用いて水素吸蔵合金を酸処理した後に、水素が存在する雰囲気中で水素吸蔵合金を熱処理すると、水酸化物が金属状態に還元し、しかも合金の偏析が低減され且つ合金の表面に高耐蝕性の層が形成されるので、高率放電特性、電池内圧特性、及びサイクル特性を顕著に向上させることができる。また、上記熱処理前に、水素吸蔵合金をアルカリ金属溶液に浸漬すると、コバルト等の金属が合金表面を均一に被覆するので、上記電池特性を一層向上させることができる。